

WO2002072689A1 20020919 RUBBER COMPOSITION FOR TYRE TREADS AND TYRES Assignee/Applicant: MICHELIN SOC TECH ; MICHELIN RECH TECH ; LABAUZE GERARD Inventor(s) : LABAUZE GERARD Priority (No,Kind,Date) : FR0103354 A 20010312 I Application(No,Kind,Date): EP0202560 W 20020308 IPC: 7C 08L 21/00 A Language of Document: FRE Abstract:

The invention relates to a crosslinkable or crosslinked rubber composition which can be used to produce a tyre casing tread, one such tread having, in particular, improved wear resistance. Furthermore, according to the invention, the tyre casing has improved resistance to the separation of the constituent working crown plies thereof. The inventive composition is made from one or more diene elastomers and comprises at least one hydrocarbon plasticising resin which is miscible with the diene elastomer(s), said resin having a Tg of between 10 Â°C and 150 Â°C and a molecular mass of between 400 and 2000 g/mol. Said composition comprises (pce: parts by weight per 100 parts of elastomer(s)) : between 5 pce and 35 pce of said hydrocarbon plasticising resin, which is not made from cyclopentadiene or dicyclopentadiene; at least one plasticising oil, having a quantity varying between 0 pce and 26 pce; one or more diene elastomers, having a quantity varying between 30 and 100 pce, each having a Tg of between -65 Â°C and -10 Â°C; and one or more diene elastomers, having a quantity varying between 70 and 0 pce, each having a Tg of between -110 Â°C and -80 Â°C.

AB__

Legal Status:

Date +/- Code Description

2002 (+) AK 0919	DESIGNATED STATES Kind code of corresponding patent document: A1; AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZM ZW
2002 (+) AL 0919	DESIGNATED COUNTRIES FOR REGIONAL PATENTS Kind code of corresponding patent document: A1; GH GM KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG ZM ZW AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR BF BJ CF CG CI CM GA GN GQ GW ML MR NE SN TD TG
2002 1113	121 EP: THE EPO HAS BEEN INFORMED BY WIPO THAT EP WAS DESIGNATED IN THIS APPLICATION
2002 1226	ENP ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE IN: : JP; Corresponding patent document: 2002 571588; Kind code of corresponding patent document: A;
2004 0129	REG REFERENCE TO NATIONAL CODE : DE; : 8642;

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
19 septembre 2002 (19.09.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/072689 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08L 21/00, 9/00, B60C 1/00

Gérard [FR/FR]; 3, rue du Parc de Montjuzet, F-63100
Clermont-Ferrand (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP02/02560

(74) Mandataire : HIEBEL, Robert; M. F. P. Michelin,
SGD/LG/PI- F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand
Cedex 09 (FR).

(22) Date de dépôt international : 8 mars 2002 (08.03.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PI, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/03354 12 mars 2001 (12.03.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf CA, MX, US) :
SOCIÉTÉ DE TECHNOLOGIE MICHELIN (FR/FR);
23, rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand Cedex 09
(FR).

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : MICHE-
LIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH];
10 et 12, route Louis-Braille, CH-1763 Granges-Paccot
(CH).

(72) Inventeur; et

Publiée :

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : LABAUZE,

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR TYRE TREADS AND TYRES

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC POUR BANDE DE ROULEMENT DE PNEUMATIQUE ET PNEUMATIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a crosslinkable or crosslinked rubber composition which can be used to produce a tyre casing tread, one such tread having, in particular, improved wear resistance. Furthermore, according to the invention, the tyre casing has improved resistance to the separation of the constituent working crown plies thereof. The inventive composition is made from one or more diene elastomers and comprises at least one hydrocarbon plasticising resin which is miscible with the diene elastomer(s), said resin having a Tg of between 10 °C and 150 °C and a molecular mass of between 400 and 2000 g/mol. Said composition comprises (pce: parts by weight per 100 parts of elastomer(s)): between 5 pce and 35 pce of said hydrocarbon plasticising resin, which is not made from cyclopentadiene or dicyclopentadiene; at least one plasticising oil, having a quantity varying between 0 pce and 26 pce; one or more diene elastomers, having a quantity varying between 30 and 100 pce, each having a Tg of between -65 °C and -10 °C; and one or more diene elastomers, having a quantity varying between 70 and 0 pce, each having a Tg of between -110 °C and -80 °C.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition de caoutchouc réticulable ou réticulée qui est utilisable pour constituer une bande de roulement d'enveloppe de pneumatique, une telle bande de roulement présentant notamment une résistance à l'usure améliorée. L'enveloppe de pneumatique selon l'invention présente par ailleurs une résistance améliorée à la séparation des nappes sommet de travail qu'elle comporte. Une composition selon l'invention est à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques et comprend au moins une résine plastifiante hydrocarbonée qui est miscible dans le ou les élastomères diéniques, la résine présentant une Tg comprise entre 10 °C et 150 °C et une masse moléculaire comprise entre 400 et 2000 g/mol, et ladite composition comprend (pce: parties en poids pour cent parties d'élastomère(s)): de 5 pce à 35 pce de ladite résine plastifiante hydrocarbonée, laquelle n'est pas à base de cyclopentadiène ou de dicyclopentadiène; au moins une huile plastifiante, selon une quantité allant de 0 pce à 26 pce; selon une quantité allant de 30 à 100 pce, un ou plusieurs élastomères diéniques présentant chacun une Tg comprise entre -65 °C et -10 °C, et selon une quantité allant de 70 à 0 pce, un ou plusieurs élastomères diéniques présentant chacun une Tg comprise entre -110 °C et -80 °C.

WO 02/072689 A1

Composition de caoutchouc pour bande de roulement de pneumatique et pneumatique:

La présente invention concerne une composition de caoutchouc réticulable ou réticulée qui est utilisable pour constituer une bande de roulement d'enveloppe de pneumatique, une telle bande de roulement présentant notamment une résistance à l'usure améliorée, et une enveloppe de pneumatique incorporant cette bande de roulement. L'invention s'applique notamment à des enveloppes de pneumatique de type tourisme.

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de préserver l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de produire des mélanges possédant de bonnes propriétés mécaniques et une hystérèse aussi faible que possible afin de pouvoir les mettre en oeuvre sous forme de compositions de caoutchouc utilisables pour la fabrication de divers produits semi-finis entrant dans la composition d'enveloppes de pneumatique, tels que des bandes de roulement, et afin d'obtenir des pneumatiques possédant une résistance au roulement réduite.

Parmi les nombreuses solutions proposées pour réduire l'hystérèse de compositions de bande de roulement et, par conséquent, la résistance au roulement de pneumatiques comportant de telles compositions, on peut par exemple citer les compositions décrites dans les documents de brevet US-A-4 550 142, US-A-5 001 196, EP-A-299 074 ou EP-A-447 066.

En plus de cette réduction de la résistance au roulement, il est tout aussi souhaitable d'améliorer la résistance à l'usure des bandes de roulement de pneumatique et, par conséquent d'augmenter la durée de vie de ces derniers (cette résistance à l'usure améliorée ayant également pour effet de réduire dans le temps les débris au sol de pneumatiques dus au roulage et la quantité de pneumatiques usés qui sont destinés au recyclage, ce qui contribue à préserver l'environnement).

Relativement peu de solutions ont été proposées à ce jour pour améliorer cette résistance à l'usure. On peut par exemple citer les compositions décrites dans les documents de brevet JP-A-61 238501, EP-A-502728 ou EP-A-501227.

Or, il est bien connu de l'homme de l'art que l'amélioration d'une performance pour des pneumatiques est souvent obtenue au détriment des autres performances. A titre exemplatif, on peut citer l'utilisation dans des compositions de bande de roulement de polymères amorphes ou semi-cristallins présentant une température de transition vitreuse (T_g) ou de fusion élevée et une masse moléculaire réduite, utilisation qui a pour effet d'améliorer

l'adhérence sur sols sec ou humide des pneumatiques correspondants mais également de pénaliser leur résistance à l'usure.

Le document de brevet US-A-5 901 766 divulgue, dans ses exemples de réalisation, l'utilisation dans une composition de bande de roulement destinée à présenter une abrasion améliorée :

- d'un polybutadiène à taux d'enchaînements cis élevé qui présente une température de transition vitreuse (Tg) de -103°C , selon une quantité égale ou supérieure à 50 pce (pce : parties en poids pour cent parties d'élastomères),
- 10 - d'un copolymère de styrène et de butadiène préparé en émulsion et présentant une Tg de -55°C , selon une quantité inférieure ou égale à 50 pce,
- d'une résine plastifiante appartenant au groupe constitué par les résines hydrocarbonées (incluant notamment les résines de type polydicyclopentadiène), les résines phénol/ acétylène (non hydrocarbonées), les résines dérivées de rosine et les mélanges de telles résines. Sont utilisées dans les exemples de réalisation des
15 résines de type coumarone/ indène et optionnellement de type phénol/ acétylène, selon une quantité totale de résine égale à 15 pce,
- d'une huile plastifiante aromatique, selon une quantité supérieure ou égale à 28,75 pce, et
- 20 - d'une charge renforçante constituée de 70 pce de noir de carbone.

Un inconvénient de la composition de caoutchouc décrite dans ce dernier document réside dans la quantité relativement élevée d'huile plastifiante aromatique qui est utilisée, du fait du caractère polluant de cette dernière vis-à-vis de l'environnement. En effet, cette huile a
25 tendance à exsuder de la bande de roulement par compression lors d'un roulage prolongé, en raison de sa volatilité.

D'une manière plus générale, un inconvénient commun à l'ensemble des compositions de bande de roulement connues réside dans la relative disparité des niveaux de performances atteints par les pneumatiques correspondants, en particulier de la résistance au roulement et de
30 l'adhérence, en plus de l'amélioration de la résistance à l'usure.

Le but de la présente invention est de remédier à cet état de fait, et il est atteint en ce que la demanderesse vient de découvrir d'une manière inattendue que l'association, à un ou plusieurs élastomères diéniques comprenant (pce : parties en poids pour cent parties d'élastomère(s)) :

- 5 - selon une quantité allant de 30 à 100 pce, un ou plusieurs élastomères diéniques présentant chacun une température de transition vitreuse comprise entre -65°C et -10°C , et
- selon une quantité allant de 70 à 0 pce, un ou plusieurs élastomères diéniques présentant chacun une température de transition vitreuse comprise entre -110°C et -80°C ,
de 5 à 35 pce d'au moins une résine plastifiante hydrocarbonée qui n'est pas à base de
- 10 cyclopentadiène ou de dicyclopentadiène, qui est miscible dans ledit ou lesdits élastomères diéniques et qui présente une température de transition vitreuse comprise entre 10°C et 150°C et une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 400 g/mol et 2000 g/mol,
- permet d'utiliser une quantité d'huile plastifiante (aromatique, paraffinique, ou naphénique) selon une quantité qui est avantageusement inférieure ou égale à 26 pce, voire
- 15 nulle, et d'obtenir une composition de caoutchouc réticulable ou réticulée qui est utilisable pour constituer une bande de roulement d'enveloppe de pneumatique présentant une résistance à l'usure améliorée par rapport à celle d'enveloppes connues dont les bandes de roulement comprennent une huile plastifiante à titre de plastifiant, tout en conférant aux enveloppes les incorporant une résistance au roulement et une adhérence sur sols sec et
- 20 humide qui est proche de celles de ces mêmes enveloppes connues.

On notera que cette amélioration de la résistance à l'usure implique une réduction du tassement par compression auquel est soumise en roulage la bande de roulement selon l'invention et, par conséquent, une réduction de la perte en roulage de l'huile plastifiante, telle

25 que l'huile aromatique.

Il en résulte une réduction significative de la pollution de l'environnement lors du roulage, laquelle pollution est encore minimisée par la quantité réduite ou nulle d'huile qui est initialement présente dans la composition de bande de roulement selon l'invention.

De préférence, cette quantité initiale d'huile dans la composition selon l'invention varie de 0 à 15 pce et, à titre encore plus préférentiel, ladite composition est totalement dépourvue d'huile plastifiante.

Ladite composition comprend alors ledit ou lesdits élastomères diéniques présentant une Tg comprise entre -65°C et -10°C selon une quantité allant de 30 à 50 pce, et ledit ou lesdits élastomères diéniques présentant une Tg comprise entre -110°C et -80°C selon une quantité allant de 70 à 50 pce.

Quant à la résine plastifiante hydrocarbonée, elle est alors présente dans ladite composition selon une quantité allant de 25 à 35 pce.

10

On notera également que la présence dans la composition selon l'invention de cette résine plastifiante hydrocarbonée selon l'invention permet de conférer une endurance améliorée à une enveloppe de pneumatique l'incorporant dans sa bande de roulement, du fait que cette résine permet de minimiser la migration des huiles plastifiantes, telles que les huiles aromatiques, paraffiniques ou naphthéniques, dans les mélanges adjacents de l'enveloppe et, par conséquent, de minimiser l'altération des propriétés desdits mélanges, telles que leur rigidité et leur résistance à la fissuration, ce qui permet d'améliorer la résistance de l'enveloppe à la séparation des nappes sommet de triangulation qu'elle comporte dans son armature de sommet (cette résistance à la séparation des nappes est parfois appelée résistance au « clivage » par l'homme du métier).

20

□ Par élastomère diénique, on entend de manière connue un élastomère issu au moins en partie (homopolymère ou copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

25

Le ou chaque élastomère diénique de la composition selon l'invention est dit "fortement insaturé", c'est-à-dire qu'il est issu de monomères diènes conjugués ayant un taux molaire de motifs issus de diènes conjugués qui est supérieur à 50 %.

Selon un exemple de réalisation de l'invention :

30

- ledit ou lesdits élastomères diéniques dont la Tg est comprise entre -65°C et -10°C appartiennent au groupe constitué par des copolymères de styrène et de butadiène préparés en solution, des copolymères de styrène et de butadiène préparés en émulsion, des polyisoprènes

naturels, des polyisoprènes de synthèse présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 95 % et par un mélange de ces élastomères, et

- ledit ou lesdits élastomères diéniques de Tg comprise entre -110°C et -80°C présentent de préférence une température de transition vitreuse allant de -105°C à -90°C , et
- 5 ils comprennent des unités butadiène selon un taux égal ou supérieur à 70 %. A titre encore plus préférentiel, ledit ou chaque élastomère minoritaire est constitué d'un polybutadiène présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 %.

- Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, ladite composition comprend,
- 10 à titre d'élastomère(s) diénique(s) dont la Tg est comprise entre -65°C et -10°C , au moins un copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution qui présente une Tg comprise entre -50°C et -15°C , ou un copolymère de styrène et de butadiène préparé en émulsion présentant une Tg comprise entre -65°C et -30°C .

- 15 Selon un exemple de réalisation de l'invention, ladite composition comprend un coupage dudit ou desdits élastomères diéniques de Tg comprise entre -65°C et -10°C avec ledit ou lesdits élastomères diéniques de Tg comprise entre -110°C et -80°C .

- Selon un premier mode de réalisation selon l'invention de cet exemple, ladite composition comprend un coupage de l'un au moins desdits polybutadiènes présentant un
- 20 taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 % avec l'un au moins desdits copolymères de styrène et de butadiène préparés en solution.

- Selon un second mode de réalisation selon l'invention de cet exemple, ladite composition comprend un coupage de l'un au moins desdits polybutadiènes présentant un
- 25 taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 % avec l'un au moins desdits copolymères de styrène et de butadiène préparés en émulsion.

Selon un troisième mode de réalisation selon l'invention de cet exemple, ladite composition comprend un coupage de l'un au moins desdits polybutadiènes présentant un

taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 % avec l'un au moins desdits polyisoprènes naturels ou de synthèse.

30

A titre de copolymère de styrène et de butadiène préparé en émulsion, on peut avantageusement utiliser des copolymères présentant une quantité d'émulsifiant variant

sensiblement de 1 pce à 3,5 pce, par exemple les copolymères E-SBR comprenant respectivement 1,7 pce et 1,2 pce d'émulsifiant qui sont tous deux décrits dans la demande de brevet français n° 00 01339 (voir paragraphe I. des exemples de réalisation contenus dans la description de cette demande).

5

□ La résine plastifiante qui est spécifiquement sélectionnée pour être utilisée dans la composition selon l'invention est une résine qui est exclusivement hydrocarbonée, c'est-à-dire qui ne comporte que des atomes de carbone et d'hydrogène. Cette résine peut être de type aliphatique et/ou aromatique et elle est telle qu'elle est miscible dans ledit ou lesdits
10 élastomères diéniques. Sa température de transition vitreuse est comprise entre 10 et 150° C et sa masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre 400 et 2000 g/mol.

Sont utilisables dans la composition selon l'invention :

15 - les résines hydrocarbonées de type « aliphatique » définies dans l'article de M.J. Zohuriaan-Mehr et H.Omidian J.M.S REV MACROMOL. CHEM. PHYS. C40(1),23-49 (2000) c'est-à-dire dont la chaîne hydrocarbonée est réalisée à partir de coupes C4-C6 contenant des quantités variables de pipérylène, d'isoprène, de mono-oléfines en addition avec des composés paraffiniques non polymérisables. A titre de résines aliphatiques,
20 conviennent par exemple les résines à base de pentène, de butène, d'isoprène, de pipérylène et comprenant des quantités réduites de cyclopentadiène ou de dicyclopentadiène;

On notera que les résines de type polycyclopentadiène ou polydicyclopentadiène, c'est-à-dire comprenant majoritairement des motifs cyclopentadiène ou dicyclopentadiène, ne sont pas utilisables dans une composition selon la présente invention (ces résines à base de
25 dicyclopentadiène sont définies dans l'article de M.J. Zohuriaan-Mehr et H.Omidian J.M.S REV MACROMOL. CHEM. PHYS. C40(1),23-49(2000)).

- les résines hydrocarbonées de type « aromatique », définies dans l'article de M.J. Zohuriaan-Mehr et H.Omidian J.M.S REV MACROMOL. CHEM. PHYS. C40(1),23-49
30 (2000) c'est-à-dire dont la chaîne hydrocarbonée est constituée d'unités aromatiques de type styrène, xylène, α -méthylstyrène, vinyl toluène, indène. A titre de résines aromatiques,

conviennent par exemple les résines à base d' α -méthylstyrène et de méthylène, ainsi que les résines à base de coumarone et d'indène ; et

- les résines intermédiaires de type « aliphatique/ aromatique », c'est-à-dire dans lesquelles la fraction massique d'unités aliphatiques est comprise entre 80 % et 95 % (la fraction massique d'unités aromatiques étant par conséquent comprise entre 5 % et 20 %).

De préférence, la résine plastifiante de la composition selon l'invention présente une température de transition vitreuse allant de 30° C à 100° C, une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 400 et 1000 g/mol, et un indice de polymolécularité inférieur à 2.

Selon un exemple de réalisation de l'invention, on utilise à titre de résine plastifiante une résine aliphatique qui présente une température de transition vitreuse allant de 50° C à 90° C et dont les fractions massiques d'unités aliphatiques et aromatiques sont respectivement supérieures à 95 % et inférieures à 5 %.

Selon une variante de réalisation de l'invention, on utilise à titre de résine plastifiante une résine aromatique qui présente une température de transition vitreuse allant de 30 à 60° C et dont les fractions massiques d'unités aliphatiques et aromatiques varient respectivement de 30 % à 50 % et de 50 % à 70 %.

Selon une autre variante de réalisation de l'invention, on utilise à titre de résine plastifiante une résine de type aliphatique/ aromatique qui présente une température de transition vitreuse de 60° C et dont les fractions massiques d'unités aliphatiques et aromatiques sont respectivement de 80 % et 20 %.

□ La composition selon l'invention comprend également une charge renforçante, laquelle peut être présente dans ladite composition selon une quantité variant de 50 à 150 pce.

- Selon un exemple de réalisation de l'invention, ladite composition comprend du noir de carbone à titre de charge renforçante. Conviennent tous les noirs de carbone conventionnellement utilisés dans les enveloppes de pneumatique et particulièrement dans les bandes de roulement de telles enveloppes, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF. On peut citer à titre non limitatif les noirs N115, N134, N234, N339, N347, N375.

- Selon un autre exemple de réalisation de l'invention qui est particulièrement avantageux, ladite composition comprend une charge blanche renforçante à titre de charge renforçante.

5 Dans la présente demande, on entend par "charge blanche renforçante" une charge "blanche" (c'est-à-dire une charge inorganique, en particulier minérale), parfois aussi appelée charge "claire", capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un système de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication d'enveloppes de pneumatique, en d'autres termes capable de remplacer dans sa fonction de renforcement
10 une charge conventionnelle de noir de carbone de grade pneumatique.

Préférentiellement, la charge blanche renforçante est, en totalité ou tout du moins majoritairement, de la silice (SiO_2). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à $450 \text{ m}^2/\text{g}$, même si les silices
15 précipitées hautement dispersibles sont préférées.

A titre encore plus préférentiel, ladite silice présentant des surfaces spécifiques BET ou CTAB qui vont toutes deux de $80 \text{ m}^2/\text{g}$ à $260 \text{ m}^2/\text{g}$.

Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée de manière connue, selon la méthode de Brunauer-Emmet-Teller décrite dans "The Journal of the American
20 Chemical Society" Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme AFNOR-NFT-45007 (novembre 1987) ; la surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la même norme AFNOR-NFT-45007 de novembre 1987.

Par silice hautement dispersible, on entend toute silice ayant une aptitude très importante à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice élastomérique,
25 observable de manière connue par microscopie électronique ou optique, sur coupes fines. Comme exemples non limitatifs de telles silices hautement dispersibles préférentielles, on peut citer la silice Perkasil KS 430 de la société Akzo, la silice BV 3380 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165 MP et 1115 MP de la société Rhodia, la silice Hi-Sil 2000 de la société PPG, les silices Zeopol 8741 ou 8745 de la Société Huber, des silices précipitées
30 traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrites dans la demande EP-A-0 735 088.

L'état physique sous lequel se présente la charge blanche renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, ou encore de billes. Bien entendu on entend également par charge blanche renforçante des mélanges de différentes charges blanches renforçantes, en particulier de silices hautement dispersibles telles que

5 décrites ci-dessus.

A titre de charge blanche renforçante, on peut également utiliser, à titre non limitatif,

* des alumines (de formule Al_2O_3), telles que les alumines à dispersibilité élevée qui sont décrites dans le document de brevet européen EP-A-810 258, ou encore

* des hydroxydes d'aluminium, tels que ceux décrits dans le document de brevet

10 international WO-A-99/28376.

On notera que l'utilisation d'une charge blanche renforçante à titre de charge renforçante dans la composition selon l'invention permet d'améliorer globalement les performances d'adhérence et de résistance au roulement, en comparaison de l'utilisation de

15 noir de carbone pour ladite charge, cela pour une même amélioration de la résistance à l'usure par rapport à celle de compositions connues comprenant une huile plastifiante à titre de plastifiant.

- Selon une variante de réalisation de l'invention, on utilise un coupage (mélange)

20 d'une charge blanche renforçante et de noir de carbone, à titre de charge renforçante. A cet effet, conviennent tous les noirs de carbone conventionnellement utilisés dans les bandes de roulement d'enveloppes de pneumatique, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF. On peut citer à titre non limitatif les noirs N115, N134, N234, N339, N347, N375.

Les noirs de carbone qui sont partiellement ou intégralement recouverts de silice

25 conviennent également pour constituer la charge renforçante. Conviennent également les noirs de carbone modifiés par de la silice tels que, à titre non limitatif, les charges renforçantes qui sont commercialisées par la société CABOT sous la dénomination « CRX 2000 », et qui sont décrites dans le document de brevet international WO-A-96/37547.

□ On notera que le ou l'un au moins des élastomères diéniques utilisables dans la composition selon l'invention peut comporter un ou plusieurs groupes fonctionnels spécifiquement actifs pour un couplage à ladite charge renforçante.

- 5 - Pour un couplage à du noir de carbone, on peut par exemple citer des groupes fonctionnels comprenant une liaison C-Sn. De tels groupes peuvent être obtenus comme connu en soi par réaction avec un agent de fonctionnalisation de type organohalogénoétain pouvant répondre la formule générale R_3SnCl , ou avec un agent de couplage de type organodihalogénoétain pouvant répondre à la formule générale R_2SnCl_2 , ou avec un agent d'étoilage de type organotrihalogénoétain pouvant répondre à la formule générale $RSnCl_3$, ou
10 de type tétrahalogénoétain pouvant répondre à la formule $SnCl_4$ (où R est un radical alkyle, cycloalkyle ou aryle).

Pour un couplage au noir de carbone, on peut également citer des groupes fonctionnels aminés, par exemple obtenus en utilisant la 4,4'-bis-(diéthylaminobenzophénone), encore
15 appelée DEAB. A titre d'exemple, on peut citer les documents de brevet FR-A-2 526 030 et US-A- 4 848 511.

- Pour un couplage à une charge blanche renforçante, conviennent tous les groupes fonctionnels, couplés ou étoilés qui sont connus de l'homme du métier pour un couplage à la
20 silice. A titre non limitatif, conviennent :

- les groupes silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol, comme cela est décrit dans le document de brevet français FR-A-2 740 778 au nom de la demanderesse.

Plus précisément, ce document enseigne l'utilisation d'un agent de fonctionnalisation d'un polymère vivant obtenu par voie anionique, en vue d'obtenir une fonction active pour un
25 couplage à de la silice. Cet agent de fonctionnalisation est constitué d'un polysiloxane cyclique, tel qu'un polyméthylcyclo -tri, -tétra ou -déca siloxane, ledit agent étant, à titre préférentiel, l'hexaméthylcyclotrisiloxane. Les polymères fonctionnalisés ainsi obtenus peuvent être séparés du milieu réactionnel conduisant à leur formation par extraction à la vapeur d'eau du solvant, sans que leur macrostructure et, par conséquent, leurs propriétés
30 physiques n'évoluent.

- les groupes alkoxysilane.

On peut citer à ce titre la réaction de fonctionnalisation décrite dans le document de brevet international WO-A-88/05448 en vue d'un couplage à de la silice, qui consiste à faire réagir sur un polymère vivant obtenu par voie anionique un composé alkoxyasilane ayant au moins un reste alkoxy non hydrolysable. Ce composé est choisi parmi les halogénoalkylalkoxyasilane.

On peut également citer le document de brevet français FR-A-2 765 882, au titre de l'obtention de fonctions alkoxyasilane. Ce document divulgue l'utilisation d'un trialkoxyasilane, tel que le 3-glycidyloxypropyltrialkoxyasilane, pour la fonctionnalisation d'un polymère diénique vivant, en vue du couplage à du noir de carbone ayant de la silice fixée à sa surface à titre de charge renforçante majoritaire.

□ La composition de caoutchouc selon l'invention comprend en outre de manière classique un agent de liaison charge blanche renforçante / matrice élastomère (encore appelé agent de couplage), qui a pour fonction d'assurer une liaison (ou couplage) suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre ladite charge blanche et la matrice, tout en facilitant la dispersion de cette charge blanche au sein de ladite matrice.

Un tel agent de liaison, au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée « Y-T-X », dans laquelle:

- Y représente un groupe fonctionnel (fonction « Y ») qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à la charge blanche, une telle liaison pouvant être établie, par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage et les groupes hydroxyle (OH) de surface de la charge (par exemple les silanols de surface lorsqu'il s'agit de silice);

- X représente un groupe fonctionnel (« fonction X ») qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère, par exemple par l'intermédiaire d'un atome de soufre;

- T représente un groupe hydrocarboné permettant de relier Y et X.

Ces agents de liaison ne doivent en particulier pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de la charge considérée lesquels, de manière connue, peuvent comporter la fonction Y active vis-à-vis de la charge, mais sont dépourvus de la fonction X active vis-à-vis de l'élastomère.

De tels agents de liaison, d'efficacité variable, ont été décrits dans un très grand nombre de documents et sont bien connus de l'homme du métier. On peut utiliser en fait tout agent de liaison connu pour ou susceptible d'assurer efficacement, dans les compositions de caoutchouc diénique utilisables pour la fabrication de pneumatiques, la liaison entre silice et élastomère diénique, tels que par exemple des organosilanes, notamment des alkoxy-silanes polysulfurés ou des mercaptosilanes, ou des polyorganosiloxanes porteurs des fonctions X et Y précitées.

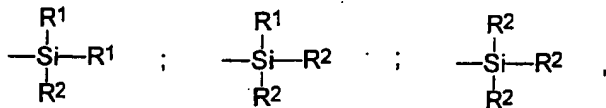
L'agent de couplage préférentiellement utilisé dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention est un alkoxy-silane polysulfuré, porteur de manière connue de deux fonctions notées ici "Y" et "X", greffable d'une part sur la charge blanche au moyen de la fonction "Y" (fonction alkoxy-silyle) et d'autre part sur l'élastomère au moyen de la fonction "X" (fonction soufrée).

On utilise en particulier des alkoxy-silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les brevets US-A-3 842 111, US-A-3 873 489, US-A-3 978 103, US-A-3 997 581, US-A-4 002 594, US-A-4 072 701, US-A-4 129 585, ou dans les brevets plus récents US-A-5 580 919, US-A-5 583 245, US-A-5 650 457, US-A-5 663 358, US-A-5 663 395, US-A-5 663 396, US-A-5 674 932, US-A-5 675 014, US-A-5 684 171, US-A-5 684 172, US-A-5 696 197, US-A-5 708 053, US-A-5 892 085, EP-A-1 043 357 qui énoncent en détail de tels composés connus.

Conviennent en particulier pour la mise en oeuvre de l'invention, sans que la définition ci-après soit limitative, des alkoxy-silanes polysulfurés dits "symétriques" répondant à la formule générale (I) suivante:

(I) $Z - A - S_n - A - Z$, dans laquelle:

- n est un entier de 2 à 8;
- A est un radical hydrocarboné divalent;
- Z répond à l'une des formules ci-après:



dans lesquelles:

- les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_{18} ou aryle en C_6-C_{18} ;

- les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en C_1-C_{18} ou cycloalkoxy en C_5-C_{18} .

Dans la formule (I) ci-dessus, le nombre n est de préférence un nombre entier de 3 à 5.

Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "n" est un nombre fractionnaire, de préférence compris entre 3 et 5, plus préférentiellement proche de 4.

Le radical A, substitué ou non substitué, est de préférence un radical hydrocarboné divalent, saturé ou non saturé, comportant de 1 à 18 atomes de carbone. Conviennent notamment des groupements alkylène en C_1-C_{18} ou des groupements arylène en C_6-C_{12} , plus particulièrement des alkylènes en C_1-C_{10} , notamment en C_2-C_4 , en particulier le propylène.

Les radicaux R^1 sont de préférence des groupes alkyle en C_1-C_6 , cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C_1-C_4 , plus particulièrement méthyle et/ou éthyle.

Les radicaux R^2 sont préférentiellement des groupes alkoxy en C_1-C_8 ou cycloalkoxy en C_5-C_8 , plus particulièrement le méthoxy et/ou l'éthoxy.

De tels alkoxysilanes polysulfurés dits "symétriques", ainsi que certains de leurs procédés d'obtention sont par exemple décrits dans les brevets récents US-A- 5 684 171 et US-A- 5 684 172 donnant une liste détaillée de ces composés connus, pour n variant de 2 à 8.

Préférentiellement, l'alkoxysilane polysulfuré mis en oeuvre dans l'invention est un polysulfure, en particulier un tétrasulfure, de bis(alkoxyl(C_1-C_4)silylpropyle), plus préférentiellement de bis(trialkoxyl(C_1-C_4)silylpropyle), notamment de bis(3-triéthoxysilylpropyle) ou de bis(3-triméthoxysilylpropyle).

A titre d'exemple particulièrement préférentiel, on utilise le tétrasulfure de bis(triéthoxysilylpropyle) ou TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$, commercialisé par exemple par la société Degussa sous la dénomination Si69 (ou X50S lorsqu'il est supporté à 50% en poids sur du noir de carbone), ou encore par la société Witco sous la dénomination

Silquest A1289 (dans les deux cas mélange commercial de polysulfures avec une valeur moyenne pour n qui est proche de 4).

Dans les compositions de caoutchoucs conformes à l'invention, la teneur en alkoxyasilane polysulfuré peut être comprise dans un domaine de 1 % à 15% par rapport au poids de charge blanche renforçante.

Bien entendu, l'alkoxyasilane polysulfuré pourrait être préalablement greffé (via la fonction "X") sur l'élastomère diénique de la composition de l'invention, l'élastomère ainsi fonctionnalisé ou "précouplé" comportant alors la fonction "Y" libre pour la charge blanche renforçante. L'alkoxyasilane polysulfuré pourrait également être préalablement greffé (via la fonction "Y") sur la charge blanche renforçante, la charge ainsi "précouplée" pouvant ensuite être liée à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de la fonction libre "X".

On préfère toutefois, notamment pour des raisons de meilleure mise en oeuvre des compositions à l'état cru, utiliser l'agent de couplage, soit greffé sur la charge blanche renforçante, soit à l'état libre (i.e., non greffé).

□ Les compositions conformes à l'invention contiennent, outre le ou les élastomères diéniques précités, ladite résine plastifiante, éventuellement ladite huile plastifiante, ladite charge renforçante et ledit agent de liaison charge blanche renforçante/ élastomère, tout ou partie des autres constituants et additifs habituellement utilisés dans les mélanges de caoutchouc, comme des pigments, antioxydants, cires anti-ozonantes, un système de réticulation par exemple à base de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, un ou des agents de recouvrement de l'éventuelle charge blanche renforçante, tels que des alkylalkoxyasilanes, polyols, amines, amides, etc...

Ces compositions selon l'invention peuvent être préparées selon les procédés connus de travail thermo-mécanique des constituants en une ou plusieurs étapes. On peut par exemple les obtenir par un travail thermo-mécanique en une étape dans un mélangeur interne qui dure de 3 à 7 minutes, avec une vitesse de rotation des palettes de 50 t/min., ou en deux étapes dans un mélangeur interne qui durent respectivement de 3 à 5 minutes et de 2 à 4 minutes, suivies d'une étape de finition effectuée à environ 80° C, pendant laquelle sont incorporés le soufre et les accélérateurs de vulcanisation dans le cas d'une composition à réticuler au soufre.

Une bande de roulement d'enveloppe de pneumatique selon l'invention est constituée de ladite composition de caoutchouc conforme à l'invention, et une enveloppe de pneumatique selon l'invention comporte cette bande de roulement.

5 Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

10 □ Détermination des masses moléculaires des résines selon l'invention par la technique de chromatographie d'exclusion par la taille (SEC).

La chromatographie d'exclusion par la taille ou SEC permet de séparer physiquement les macromolécules suivant leur taille à l'état gonflé sur des colonnes remplies de phase
15 stationnaire poreuse. Les macromolécules sont séparées par leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier.

Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses moléculaires des résines. A partir de produits étalons commerciaux de polystyrène de basse masse moléculaire (comprise entre 104 et 90000 g/mol), les masses moyennes en
20 nombre M_n et en poids M_w sont déterminées et l'indice de polydispersité I_p calculé.

Chaque échantillon de résine est solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration d'environ 1 g/l.

L'appareillage utilisé est un chromatographe « WATERS, modèle Alliance 2690 ». Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane (phase mobile), le débit de 1 ml/min., la température
25 du système de 35°C et la durée d'analyse de 40 min. On utilise pour la phase stationnaire un jeu de trois colonnes en série, de dénominations commerciales respectives « WATERS type STYRAGEL HR4E » (colonne à lit mélangé), « WATERS type STYRAGEL HR1 » (de porosité 100 Angstrom) et « WATERS STYRAGEL HR0.5 » (de porosité 50 Angstrom).

Le volume injecté de la solution de chaque échantillon de résine est 100 µl. Le
30 détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS modèle 2410 » et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS MILLENIUM » (version 3-2).

- Les températures de transition vitreuse T_g des élastomères et des plastifiants ont été mesurées au moyen d'un calorimètre différentiel (« differential scanning calorimeter »).

5 Concernant les mesures de T_g pour les compositions de caoutchouc incorporant ces élastomères et ces plastifiants, on a procédé à des mesures dynamiques à une fréquence de 10 Hz et sous deux valeurs de contraintes différentes (0,2 MPa et 0,7 MPa), mesures « MDC » effectuées conformément à la norme ISO 4664 (le mode de déformation étant le cisaillement et les éprouvettes étant de forme cylindrique).

10

- Les propriétés des compositions de caoutchouc ont été mesurées comme suit.

- Viscosité Mooney : ML(1+4) à 100° C mesurée selon la norme ASTM D-1646.
- Modules d'allongement MA100 (à 100 %) et MA300 (à 300 %) mesurés selon la norme ASTM D 412.
- 15 - Indice de cassage Scott : force à la rupture (MPa) et allongement (en %) mesurés à 23° C.
- Pertes hystérétiques (PH) : mesurées par rebond à 60° C (la déformation pour les pertes mesurées est d'environ 40 %).
- Propriétés dynamiques en cisaillement : mesurées selon la norme ASTM D2231-
20 71, approuvée à nouveau en 1977 (mesure en fonction de la déformation effectuée à 10 Hz avec une déformation crête-crête de 0,15 % à 50 %, et mesure en fonction de la température effectuée à 10 Hz sous une contrainte répétitive de 20 ou 70 N/cm² avec un balayage en température de -80° C à 100° C).

25 Les performances des enveloppes de pneumatique dont les bandes de roulement sont à base de ces compositions de caoutchouc ont été mesurées au moyen d'indices relatifs de performances, par rapport à un indice 100 de référence caractérisant une enveloppe « témoin » (un indice de performance supérieur à cette base 100 rendant compte d'une performance supérieure à celle de l'enveloppe « témoin » correspondante).

30

- La résistance au roulement de chacune des enveloppes testées a été mesurée par roulage sur un volant, à une température ambiante de 25° C, sous une charge de 392 daN et à une vitesse de 80 km/h, la pression interne de l'enveloppe étant de 2,1 bars.

5 - La résistance à l'usure de chaque enveloppe a été déterminée au moyen d'un indice relatif d'usure qui est fonction de la hauteur de gomme restante, après roulage sur un circuit routier virageux (ou bien, dans le cas de l'exemple 4, sur un circuit sévère pour l'usure qui est très virageux et dont le revêtement est caractérisé par des micro-rugosités), à une vitesse moyenne de 77 km/h et jusqu'à ce que l'usure atteigne les témoins d'usure disposés dans les
10 rainures des bandes de roulement. Pour chacun des exemples 1 à 4, on a obtenu cet indice relatif d'usure en comparant la hauteur de gomme restante d'une bande de roulement selon l'invention à la hauteur de gomme restante d'une bande de roulement « témoin », laquelle présente par définition un indice d'usure de 100.

15 - L'adhérence de chaque enveloppe de pneumatique testée a été évaluée par la mesure de distances de freinage en mode de freinage « deux roues bloquées » et en mode de freinage « ABS », et cela à la fois sur sol sec et sur sol humide. Plus précisément, la distance de freinage en mode « deux roues bloquées » a été mesurée en passant d'une vitesse de 40 km/h à une vitesse de 0 km/h, aussi bien sur sol sec que sur sol humide, alors que la distance de
20 freinage en mode « ABS » a été mesurée, sur sol sec, en passant d'une vitesse de 70 km/h à 20 km/h et, sur sol humide, en passant d'une vitesse de 40 km/h à 10 km/h.

- Le comportement sur sol humide de chaque enveloppe a été évalué par le temps mis pour parcourir un circuit routier virageux et arrosé.

25 - La résistance des enveloppes de pneumatique à la séparation des nappes sommet a également été évaluée au moyen d'indices relatifs de performance, par rapport à un indice 100 de référence caractérisant une enveloppe « témoin » (un indice de performance supérieur à cette base 100 rendant compte d'une performance supérieure à celle de l'enveloppe
30 « témoin » correspondante).

Cette résistance a été mesurée par un test de roulage sur un volant, dont la surface est pourvue d'obstacles (barrettes et « polars » qui viennent solliciter les bords de la ceinture de

l'enveloppe constituée de deux nappes sommet de travail NST1 et NST2), à une température ambiante de 20° C, sous une charge de 490 daN ou de 569 daN (respectivement aux exemples 3 et 5 ci-après) et à une vitesse de 75 km/h, la pression interne de l'enveloppe étant réglée à 2,5 bars. Ce test est stoppé lorsqu'on détecte une déformation de l'armature de sommet de l'enveloppe.

Chaque enveloppe a été préalablement « étuvée » (non montée) durant 4 semaines à 65° C.

Les résultats obtenus sont exprimés sous la forme d'une performance kilométrique (base 100 pour la moyenne des deux enveloppes « témoin ») et d'une longueur moyenne fissurée (en mm) entre les deux nappes sommet NST1 et NST2.

EXEMPLE 1

On a préparé une composition de caoutchouc « témoin » T1 et une composition de caoutchouc selon l'invention I1, chacune étant destinée à constituer une bande de roulement d'une enveloppe de pneumatique de type « tourisme ». Le tableau 1 suivant contient :

- la formulation de chacune de ces compositions T1 et I1 ;
- les propriétés de chaque composition T1 et I1 à l'état non vulcanisé et vulcanisé ;
- les performances de pneumatiques dont les bandes de roulement respectives sont constituées de ces compositions T1 et I1.

Tableau 1 :

	COMPOSITION T1	COMPOSITION I1
FORMULATION		
Matrice élastomère	S-SBR A (70 pce) BR A (30 pce)	S-SBR A (57,5 pce) BR A (42,5 pce)
Charge renforçante	Silice I165MP (90 pce)	Silice I165MP (90 pce)
Agent de liaison Silane « Si69 » (de Dégussa)	7,2 pce	7,2 pce
DPG (diphénylguanidine)	1,5 pce	1,5 pce
Huile aromatique totale	40 pce	25 pce
Résine plastifiante RI	0 pce	15 pce
Acide stéarique / ZnO	2 pce / 2,5 pce	2 pce / 2,5 pce
Anti-oxydant (6PPD)	2	2 pce
soufre / accélérateur (CBS) ^o	1 pce / 2,0 pce	1 pce / 2,0 pce
PROPRIÉTÉS		
ML(1+4) à 100° C	113	109
Shore A	61	60
MA100 à 23° C	1,54	1,47
PH à 60° C	26,5	26,5
Propriétés dynamiques à 10 Hz, à 0,2 MPa et à 0,7 MPa de contrainte		
Tg (MDC sous 0,2 MPa) en ° C	-42,8	-45,3
Tg (MDC sous 0,7 MPa) en ° C	-19,5	-19,2
PERFORMANCES DES ENVELOPPES DE PNEUMATIQUE (175/70 R14 « MXT »)		
Résistance à l'usure (à 7° C sur un sol mouillé à 21 %, pour une « Citroën Xantia 1,8 l »)	100	110
Adhérence (à 23° C pour une « Renault Laguna 2 l »)		
- freinage sol sec ABS	100	100
- freinage sol sec roues bloquées	100	100
- freinage sol mouillé ABS	100	102
- freinage sol mouillé roues bloquées	100	99
Comportement sol mouillé (à 13° C, pour une « Golf 75 »)	100	100
Résistance au roulement (9,2 kg / tonne)	100	99

- 5 - Avec S-SBR A : copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution présentant :
- un taux d'enchaînements 1,2 de 58 %,
 - un taux d'enchaînements styréniques de 25 %,
 - un taux d'enchaînements trans de 23 %,
 - une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C de 54,
 - une quantité d'huile d'extension égale à 37,5 pce, et
 - une température de transition vitreuse Tg de -30° C.
- 10 - Avec BR A : polybutadiène présentant :
- un taux très élevé d'enchaînements cis-1,4, d'environ 93 %, et
 - une température de transition vitreuse Tg de -103° C.
- 15 - Avec résine plastifiante R1 : résine commercialisée par la société Cray Valley sous la dénomination « W100 », présentant :
- un taux d'enchaînements aliphatiques de 49 %,
 - un taux d'enchaînements aromatiques de 51 %,
 - des masses moléculaires moyennes en nombre Mn et en poids Mw respectivement de 750 g/mol et 1300 g/mol, et
 - 20 une température de transition vitreuse Tg de 55° C.
- Avec 6PPD : N-(1,3-diméthyl-butyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine, et
CBS : N-cyclohexyl-benzothiazyl-sulfénamide.

25 On notera que la Tg de la composition I1 selon l'invention sous une contrainte dynamique de module élevé (0,7 MPa) est prévue sensiblement égale à la Tg correspondante de la composition « témoin » T1.

Comme on peut le voir au tableau 1, l'écart (0,3° C) entre les Tg des compositions I1 et T1 qui ont été mesurées sous une contrainte dynamique de module réduit, égal à 0,2 MPa, est proche de l'écart (2,5° C) entre les Tg desdites compositions I1 et T1 qui ont été mesurées sous ladite contrainte de module élevé.

30

Cette absence de décalage entre les Tg lorsqu'on passe d'une contrainte de module élevé à une contrainte de module réduit traduit le fait que la résine R1 est bien miscible dans la matrice élastomère constituée par le S-SBR A et le BR A.

5 Les résultats de performances des pneumatiques montrent que l'incorporation d'une résine plastifiante de Tg égale à 55° C et de Mn égale à 750 g/mol dans la composition de bande de roulement I1 comprenant de la silice à titre de charge renforçante permet d'améliorer la résistance à l'usure d'un pneumatique dont la bande de roulement est constituée de ladite composition I1, grâce à la miscibilité précitée de la résine selon
10 l'invention, cela sans pénaliser l'adhérence sur sols sec ou humide de tels pneumatiques, le comportement d'un véhicule équipé de ces pneumatiques et la résistance au roulement de ces derniers.

On notera que cette composition I1 comprend de l'huile plastifiante selon une quantité
15 qui est notablement réduite par rapport à celle qui caractérise la composition T1.

EXEMPLE 2

On a préparé des compositions de bande de roulement « témoin » T2 et selon l'invention I2, pour pneumatiques de type « tourisme haut de gamme ». A l'instar de l'exemple 1, le tableau 2 suivant présente les résultats obtenus :

Tableau 2 :

	COMPOSITION T2	COMPOSITION I2
FORMULATION		
Matrice élastomère	S-SBR B (50 pce) S-SBR C (50 pce)	S-SBR B (70 pce) S-SBR D (30 pce)
Charge renforçante	Silice 1165MP (45 pce) Noir N234 (45 pce)	Silice 1165MP (45 pce) Noir N234 (45 pce)
Agent de liaison Silane « Si69 » (de Dégussa)	3,8 pce	3,8 pce
DPG (diphénylguanidine)	1 pce	1 pce
Huile aromatique totale	45 pce	25,5 pce
Résine plastifiante R2	0 pce	18 pce
Acide stéarique / ZnO	1 pce / 3,0 pce	1 pce / 3,0 pce
Anti-oxydant (6PPD)	2 pce	2 pce
soufre / accélérateur (CBS) ^o	1 pce / 2 pce	1 pce / 2 pce
PROPRIETES		
ML(1+4) à 100° C	98	100
Shore A	66	66
MA100 à 23° C	1,78	1,54
PH à 60° C	37,0	44,8
Propriétés dynamiques à 10 Hz, à 0,2 MPa et à 0,7 MPa de contrainte		
Tg (MDC sous 0,2 MPa) en ° C	-25	-31
Tg (MDC sous 0,7 MPa) en ° C	-5	-10
PERFORMANCES DES ENVELOPPES DE PNEUMATIQUE (235/45 ZR17 « SX MXX3 »)		
Résistance à l'usure (à 10° C sur un sol mouillé à 15 %, pour une « BMW 730 »)	100	110
Adhérence		
(à 25° C pour une « Mercedes 300 E »)		
- freinage sol sec ABS	100	105
- freinage sol sec roues bloquées	100	106
- freinage sol mouillé ABS	100	102
- freinage sol mouillé roues bloquées	100	95
Comportement sol mouillé (à 13° C, pour une « Golf 75 »)	100	101
Résistance au roulement (12,1 kg / tonne)	100	97

- Avec S-SBR B : copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution présentant

- un taux d'enchaînements styréniques de 29 %,
- un taux d'enchaînements trans-1,4 de 78 %,
- 5 une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C de 58,
- une quantité d'huile d'extension égale à 37,5 pce, et
- une température de transition vitreuse Tg de -50° C.

- Avec S-SBR C : copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution présentant.

- 10 un taux d'enchaînements 1,2 de 24 %,
- un taux d'enchaînements styréniques de 40 %,
- une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C de 54,
- une quantité d'huile d'extension égale à 37,5 pce, et
- une température de transition vitreuse Tg de -30° C.

- Avec S-SBR D : copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution présentant

- un taux d'enchaînements styréniques de 27,5 %,
- un taux d'enchaînements trans-1,4 de 78 %,
- une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C de 54, et
- 20 une température de transition vitreuse Tg de -50° C.

- Avec résine plastifiante R2 : résine commercialisée par la société HERCULES sous la dénomination « R2495 », présentant :

- un taux d'enchaînements aliphatiques de 97 %,
- 25 un taux d'enchaînements aromatiques de 0 %,
- des masses moléculaires moyennes en nombre Mn et en poids Mw respectivement de 820 g/mol et 1050 g/mol, et
- une température de transition vitreuse Tg de 88° C.

On notera que la Tg de la composition I2 selon l'invention sous une contrainte dynamique de module élevé (0,7 MPa) est prévue relativement proche de la Tg correspondante de la composition « témoin » T2.

Comme on peut le voir au tableau 2, l'écart (5° C) entre les Tg des compositions I2 et T2 qui ont été mesurées sous une contrainte dynamique de module réduit, égal à 0,2 MPa, est proche de l'écart (6° C) entre les Tg desdites compositions I2 et T2 qui ont été mesurées sous ladite contrainte de module élevé.

Cette absence de décalage entre les Tg lorsqu'on passe d'une contrainte de module élevé à une contrainte de module réduit traduit le fait que la résine R2 est bien miscible dans la matrice élastomère constituée par le S-SBR B et le S-SBR D.

Les résultats de performances des pneumatiques montrent que l'incorporation d'une résine plastifiante de Tg égale à 88° C et de Mn égale à 820 g/mol dans la composition de bande de roulement I2 comprenant, à titre de charge renforçante, un coupage de 50 % de silice et de 50 % noir de carbone permet d'améliorer la résistance à l'usure et l'adhérence sur sol sec d'un pneumatique de type « haut de gamme » dont la bande de roulement est constituée de ladite composition I2, grâce à la miscibilité précitée de la résine selon l'invention, pratiquement sans pénaliser l'adhérence sur sol humide de tels pneumatiques, le comportement sur sol humide d'un véhicule équipé de ces pneumatiques et la résistance au roulement de ces derniers.

On notera que cette composition I2 comprend de l'huile plastifiante selon une quantité qui est notablement réduite par rapport à celle qui caractérise la composition T2.

EXEMPLE 3

On a préparé des compositions de bande de roulement « témoin » T3 et selon
5 l'invention I3, pour pneumatiques « tourisme ». Le tableau 3 présente les résultats obtenus :

Tableau 3 :

	COMPOSITION T3	COMPOSITION I3
FORMULATION		
Matrice élastomère	BR A (42,5 pce) S-SBR E (57,5 pce)	BR A (67,5 pce) S-SBR E (32,5 pce)
Charge renforçante	Silice 1165MP (80 pce)	Silice 1165MP (80 pce)
Agent de liaison Silane « Si69 » (de Dégussa)	6,4 pce	6,4 pce
DPG (diphénylguanidine)	1,5 pce	1,5 pce
Huile aromatique totale	30 pce	0 pce
Résine plastifiante R2 de l'exemple 2	0 pce	30 pce
Acide stéarique / ZnO	2 pce / 2,5 pce	2 pce / 2,5 pce
Anti-oxydant (6PPD)	2pce	2 pce
soufre / accélérateur (CBS) ^o	1 pce / 2,0 pce	1 pce / 2,0 pce
PROPRIETES		
ML(1+4) à 100° C	75	96
Shore A	61,5	61,5
MA100 à 23° C	1,33	1,29
MA300 à 23° C	1,57	1,39
PH à 60° C	27,2 (à 48,6 % de déformation)	32,1 (à 46,7 % de déformation)
Cassage Scott à 23° C (allongement % / force à la rupture en MPa)	680 / 22,2	720 / 21,6
Propriétés dynamiques à 10 Hz, à 0,2 MPa et à 0,7 MPa de contrainte		
Tg (MDC sous 0,2 MPa) en ° C	-40	-43
Tg (MDC sous 0,7 MPa) en ° C	-22	-22
PERFORMANCES DES ENVELOPPES DE PNEUMATIQUE (175/70 R14 « MXT »)		
Résistance à l'usure : essieux avant / arrière (à 7° C sur un sol mouillé à 21 %, pour une Citroën Xantia 1,8 l »)	100 / 100	107 / 105
Adhérence		
(à 23° C pour une « Renault Laguna 2l »)		
- freinage sol sec ABS	100	100
- freinage sol mouillé ABS	100	100
Comportement sol mouillé (à 13° C, pour une « Golf 75 »)	100	100
Résistance au roulement à 25° C	100	95,3
Résistance des enveloppes (175/70 R14 « MXT ») à la séparation des nappes sommet		
Performance kilométrique	100	135
Longueur moyenne fissurée (mm)	23	19

- Avec S-SBR E : copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution présentant
- un taux d'enchaînements styréniques de 25 %,
 - un taux d'enchaînements 1,2 de 58 %,
 - une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C de 54,
 - 5 une quantité d'huile d'extension égale à 0 pce, et
 - une température de transition vitreuse Tg de -30° C.

On notera que la Tg de la composition I3 selon l'invention sous une contrainte dynamique de module élevé (0,7 MPa) est prévue égale à la Tg correspondante de la composition « témoin » T3.

Comme on peut le voir au tableau 3, l'écart (3° C) entre les Tg des compositions I3 et T3 qui ont été mesurées sous une contrainte dynamique de module réduit, égal à 0,2 MPa, est relativement proche de l'écart nul entre les Tg desdites compositions I3 et T3 qui ont été mesurées sous ladite contrainte de module élevé.

15 Cette absence de décalage entre les Tg lorsqu'on passe d'une contrainte de module élevé à une contrainte de module réduit traduit le fait que la résine R2 est bien miscible dans la matrice élastomère constituée par le BR A et le S-SBR E.

Les résultats de performances des pneumatiques montrent que l'incorporation, selon une quantité de 30 pce, d'une résine plastifiante de Tg égale à 88° C et de Mn égale à 820 g/mol dans la composition de bande de roulement I3 qui comprend de la silice à titre de charge renforçante et qui est avantageusement totalement dépourvue d'huile plastifiante, permet d'améliorer la résistance à l'usure d'un pneumatique dont la bande de roulement est constituée de ladite composition I3, grâce à la miscibilité précitée de la résine selon l'invention, cela sans pénaliser l'adhérence sur sols sec ou humide de tels pneumatiques, le comportement sur sol humide d'un véhicule équipé de ces pneumatiques et sans pénaliser d'une manière sensible la résistance au roulement de ces derniers.

On notera que cette miscibilité permet d'obtenir les résultats avantageux précités pour une composition de bande roulement où l'huile plastifiante (aromatique en particulier) est totalement remplacée par ladite résine, ladite composition contribuant ainsi à préserver l'environnement d'une manière significative en roulage.

Les résultats du tableau 3 montrent également que la résine plastifiante hydrocarbonée selon l'invention qui caractérise la composition de bande de roulement I3 selon l'invention,

permet d'améliorer la résistance à la séparation des nappes sommet de l'enveloppe dont la bande de roulement est constituée par ladite composition I3.

EXEMPLE 4

On a préparé des compositions de bande de roulement « témoin » T4 et non conforme à l'invention NC4, pour pneumatiques « tourisme ». Le tableau 4 présente les résultats obtenus :

Tableau 4 :

	COMPOSITION T4	COMPOSITION NC4
FORMULATION		
Matrice élastomère	BR A (40 pce) S-SBR E (60 pce)	BR A (60 pce) S-SBR E (40 pce)
Charge renforçante	Silice 1165MP (90 pce)	Silice 1165MP (90 pce)
Agent de liaison Silane « Si69 » (de Dégussa)	7,2 pce	7,2 pce
DPG (diphénylguanidine)	1,5 pce	1,5 pce
Huile aromatique totale	40 pce	25 pce
Résine plastifiante R3	0 pce	15 pce
Acide stéarique / ZnO	2 pce / 2,5 pce	2 pce / 2,5 pce
Anti-oxydant (6PPD)	2pce	2 pce
soufre / accélérateur (CBS) ^o	1 pce / 2,0 pce	1 pce / 2,0 pce
PROPRIETES		
ML(1+4) à 100° C	90	86
Shore A	65	62
MA100 à 23° C	1,60	1,10
MA300 à 23° C	1,80	1,10
PH à 60° C	27,5 (à 43 % de déformation)	38 (à 52 % de déformation)
Cassage Scott à 23° C (allongement % / force à la rupture en MPa)	660 / 22,2	820 / 20,6
Propriétés dynamiques à 10 Hz, à 0,2 MPa et à 0,7 MPa de contrainte		
Tg (MDC sous 0,2 MPa) en ° C	-42	-58
Tg (MDC sous 0,7 MPa) en ° C	-23	-24
PERFORMANCES DES ENVELOPPES DE PNEUMATIQUE (175/70 R14 « MXT »)		
Résistance à l'usure : essieux avant / arrière (à 7° C sur un sol mouillé à 9 %, pour une Citroën Xantia 1,8 l »)	100 / 100	86/82
Adhérence		
(à 23° C pour une « Renault Laguna 21 »)		
- freinage sol sec ABS	100	100
- freinage sol mouillé ABS	100	100
Comportement sol mouillé (à 13° C, pour une « Golf 75 »)	100	99
Résistance au roulement à 25° C	100	94

- Avec résine plastifiante R3 : résine de type polydicyclopentadiène commercialisée par la société NISSEKI sous la dénomination « EP100 », présentant :

- un taux d'enchaînements aliphatiques de 86 %,
- 5 une masse moléculaire moyenne en nombre Mn de 800 g/mol, et
- une température de transition vitreuse Tg de 75° C.

On notera que la Tg de la composition NC4 non conforme à l'invention sous une contrainte dynamique de module élevé (0,7 MPa) est prévue sensiblement égale à la Tg correspondante de la composition « témoin » T4.

Comme on peut le voir au tableau 4, l'écart (16° C) entre les Tg des compositions NC4 et T4 qui ont été mesurées sous une contrainte dynamique de module réduit, égal à 0,2 MPa, est très différent de l'écart (1° C) entre les Tg desdites compositions NC4 et T4 qui ont été mesurées sous ladite contrainte de module élevé.

15 Ce décalage considérable entre les Tg lorsqu'on passe d'une contrainte de module élevé à une contrainte de module réduit traduit le fait que la résine R3 n'est pas miscible dans la matrice élastomère constituée par le BR A et le S-SBR E.

Les résultats de performances des pneumatiques montrent que l'incorporation, dans une matrice élastomère selon l'invention renforcée avec de la silice, d'une résine plastifiante hydrocarbonée qui présente une Tg et une masse moléculaire proche de celles des résines selon l'invention mais qui n'est pas miscible avec ladite matrice élastomère, ne permet pas d'améliorer la résistance à l'usure de la bande de roulement correspondante d'un pneumatique et au contraire la pénalise fortement, du fait de la non-miscibilité précitée de cette résine non conforme à l'invention.

20 On notera également que l'adhérence sur sols sec ou humide de ces pneumatiques dont la bande de roulement comprend cette résine non conforme à l'invention n'est pas non plus améliorée en contrepartie, et il en est de même pour le comportement sur sol humide d'un véhicule équipé de ces pneumatiques et la résistance au roulement de ces derniers.

EXEMPLE 5

On a préparé des compositions de bande de roulement « témoin » T5 et selon l'invention I5, pour pneumatiques « tourisme ». Le tableau 5 présente les résultats obtenus :

5

Tableau 5 :

	COMPOSITION T5	COMPOSITION I5
FORMULATION		
Matrice élastomère	BR A (42,5 pce) S-SBR E (57,5 pce)	BR A (50 pce) S-SBR E (50 pce)
Charge renforçante	Silice 1165MP (80 pce) Noir N234 (10 pce)	Silice 1165MP (80 pce) Noir N234 (10 pce)
Agent de liaison Silane « Si69 » (de Dégussa)	6,4 pce	6,4 pce
DPG (diphénylguanidine)	1,5 pce	1,5 pce
Huile aromatique « haute viscosité »	39,5 pce	22,5 pce
Résine plastifiante R2 de l'exemple 2	0 pce	17 pce
Acide stéarique / ZnO	2 pce / 2,5 pce	2 pce / 2,5 pce
Anti-oxydant (6PPD)	1,9 pce	1,9 pce
soufre / accélérateur (CBS) ^o	1,1 pce / 2,0 pce	1,1 pce / 2,0 pce
Résistance des enveloppes (195/65 R14 « MXT ») à la séparation des nappes sommet		
Performance kilométrique	100	129

10

Ces résultats montrent que la résine plastifiante hydrocarbonée selon l'invention qui caractérise la composition de bande de roulement I5 selon l'invention, permet d'améliorer la résistance à la séparation des nappes sommet de l'enveloppe dont la bande de roulement est constituée par ladite composition I5.

REVENDEICATIONS

- 1) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée qui est utilisable pour constituer une bande de roulement d'enveloppe de pneumatique, ladite composition étant à base d'un ou
5 plusieurs élastomères diéniques et comprenant au moins une résine plastifiante hydrocarbonée qui est miscible dans ledit ou lesdits élastomères diéniques, ladite résine présentant une température de transition vitreuse comprise entre 10° C et 150° C et une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 400 g/mol et 2000 g/mol, caractérisée en ce que ladite composition comprend (pce : parties en poids pour cent parties d'élastomère(s)) :
- 10 - selon une quantité allant de 5 pce à 35 pce, ladite résine plastifiante hydrocarbonée, laquelle n'est pas à base de cyclopentadiène ou de dicyclopentadiène,
- au moins une huile plastifiante de type paraffinique, aromatique ou naphénique, selon une quantité allant de 0 pce à 26 pce,
- selon une quantité allant de 30 à 100 pce, un ou plusieurs élastomères diéniques présentant
15 chacun une température de transition vitreuse Tg comprise entre -65° C et -10° C, et
- selon une quantité allant de 70 à 0 pce, un ou plusieurs élastomères diéniques présentant chacun une température de transition vitreuse Tg comprise entre -110° C et -80° C.
- 2) Composition de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend
20 ladite huile plastifiante selon une quantité allant de 0 pce à 15 pce.
- 3) Composition de caoutchouc selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle est totalement dépourvue d'huile plastifiante.
- 25 4) Composition de caoutchouc selon la revendication 2 ou 3, caractérisée en ce qu'elle comprend :
- selon une quantité allant de 30 à 50 pce, ledit ou lesdits élastomères diéniques présentant une Tg comprise entre -65° C et -10° C, et
- selon une quantité allant de 70 à 50 pce, ledit ou lesdits élastomères diéniques présentant
30 une Tg comprise entre -110° C et -80° C.

5) Composition de caoutchouc selon les revendications 3 ou 4, caractérisée en ce qu'elle comprend ladite résine plastifiante hydrocarbonée selon une quantité de 25 à 35 pce.

6) Composition de caoutchouc selon une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend une charge blanche renforçante à titre de charge renforçante.

7) Composition de caoutchouc selon une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend un coupage de noir de carbone et d'une charge blanche renforçante, à titre de charge renforçante.

10

8) Composition de caoutchouc selon une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que :

- ledit ou lesdits élastomères diéniques dont la Tg est comprise entre -65°C et -10°C appartiennent au groupe constitué par des copolymères de styrène et de butadiène préparés en solution, des copolymères de styrène et de butadiène préparés en émulsion, des polyisoprènes naturels, des polyisoprènes de synthèse présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 95 % et par un mélange de ces élastomères, et

15

- ledit ou lesdits élastomères diéniques dont la Tg est comprise entre -110°C et -80°C comprennent des polybutadiènes à taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 %.

20

9) Composition de caoutchouc selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle comprend, à titre d'élastomère(s) diénique(s) dont la Tg est comprise entre -65°C et -10°C : au moins un copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution qui présente une Tg comprise entre -50°C et -15°C , ou un copolymère de styrène et de butadiène préparé en émulsion présentant une Tg comprise entre -65°C et -30°C .

25

10) Composition de caoutchouc selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un coupage du ou des élastomères diéniques de Tg comprise entre -65°C et -10°C avec le ou les élastomères diéniques de Tg comprise entre -110°C et -80°C .

30

11) Composition de caoutchouc selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle comprend un coupage d'au moins un polybutadiène présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 %, à titre d'élastomère diénique de Tg comprise entre -110°C et -80°C ,

avec au moins un copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution, à titre d'élastomère diénique de Tg comprise entre -65°C et -10°C .

- 12) Composition de caoutchouc selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite résine plastifiante hydrocarbonée présente une température de transition vitreuse allant de 30°C à 100°C .

- 13) Composition de caoutchouc selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite résine plastifiante hydrocarbonée présente une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 400 et 1000 g/mol, et un indice de polymolécularité inférieur à 2.

- 14) Bande de roulement d'enveloppe de pneumatique, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'une composition de caoutchouc selon une des revendications précédentes.

- 15) Enveloppe de pneumatique, caractérisée en ce qu'elle comporte une bande de roulement selon la revendication 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/02560

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L21/00 C08L9/00 B60C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L B60C C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 899 297 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 3 March 1999 (1999-03-03)	1-15
Y	page 2, line 15 - page 3, line 7 page 3, line 22 - line 56 page 4, line 18 - line 53 tables 1,2 claims 1-10	2-5
X	EP 0 477 682 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 1 April 1992 (1992-04-01) the whole document	1,2,6,7, 10,14,15
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 June 2002

Date of mailing of the international search report

27/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Denis, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/02560

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 069 160 A (BRIDGESTONE CORP) 17 January 2001 (2001-01-17) page 2, line 39 - line 53 page 3, line 32 -page 4, line 16 page 4, line 31 -page 5, line 22 examples 1-4 table 1 claims 1-13 -----	1,4,6,7, 10,11, 14,15
Y	US 2 449 929 A (CORKERY FRANK W) 21 September 1948 (1948-09-21) column 2, line 29 -column 3, line 14 claims 1-6 -----	2-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/02560

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0899297	A	03-03-1999	US 5901766 A BR 9803189 A CA 2244399 A1 DE 69802245 D1 EP 0899297 A2	11-05-1999 21-12-1999 26-02-1999 06-12-2001 03-03-1999
EP 0477682	A	01-04-1992	US 5082901 A AT 130020 T CA 2036210 A1 DE 69114431 D1 DE 69114431 T2 EP 0477682 A1 JP 4261446 A	21-01-1992 15-11-1995 25-03-1992 14-12-1995 15-05-1996 01-04-1992 17-09-1992
EP 1069160	A	17-01-2001	EP 1069160 A1 JP 2002060549 A US 6376593 B1	17-01-2001 26-02-2002 23-04-2002
US 2449929	A	21-09-1948	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/EP 02/02560

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08L21/00 C08L9/00 B60C1/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L B60C C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 899 297 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 3 mars 1999 (1999-03-03)	1-15
Y	page 2, ligne 15 - page 3, ligne 7 page 3, ligne 22 - ligne 56 page 4, ligne 18 - ligne 53 tableaux 1,2 revendications 1-10	2-5
X	EP 0 477 682 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 1 avril 1992 (1992-04-01) le document en entier	1,2,6,7, 10,14,15
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 juin 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/06/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Denis, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/EP 02/02560

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>EP 1 069 160 A (BRIDGESTONE CORP) 17 janvier 2001 (2001-01-17)</p> <p>page 2, ligne 39 - ligne 53 page 3, ligne 32 -page 4, ligne 16 page 4, ligne 31 -page 5, ligne 22 exemples 1-4 tableau 1 revendications 1-13</p>	<p>1,4,6,7, 10,11, 14,15</p>
Y	<p>US 2 449 929 A (CORKERY FRANK W) 21 septembre 1948 (1948-09-21) colonne 2, ligne 29 -colonne 3, ligne 14 revendications 1-6</p>	<p>2-5</p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/EP 02/02560

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0899297	A	03-03-1999	US 5901766 A BR 9803189 A CA 2244399 A1 DE 69802245 D1 EP 0899297 A2	11-05-1999 21-12-1999 26-02-1999 06-12-2001 03-03-1999
EP 0477682	A	01-04-1992	US 5082901 A AT 130020 T CA 2036210 A1 DE 69114431 D1 DE 69114431 T2 EP 0477682 A1 JP 4261446 A	21-01-1992 15-11-1995 25-03-1992 14-12-1995 15-05-1996 01-04-1992 17-09-1992
EP 1069160	A	17-01-2001	EP 1069160 A1 JP 2002060549 A US 6376593 B1	17-01-2001 26-02-2002 23-04-2002
US 2449929	A	21-09-1948	AUCUN	